

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-026661**

(43)Date of publication of application : **29.01.1990**

(51)Int.Cl.

B05B 9/04

B32B 15/08

B65D 83/38

C23C 30/00

(21)Application number : **63-174238**

(71)Applicant : **OSAKA AEROSOL IND CORP
DAIKIN IND LTD**

(22)Date of filing : **12.07.1988**

(72)Inventor : **OGURI KUNIO
MEKATA SATOSHI
SHINADA MINORU
TOMIHASHI NOBUYUKI
TERADA TSUTOMU
SENDA AKIRA**

(54) **AEROSOL CAN**

(57)Abstract:

PURPOSE: To permit the production of an aerosol can resistant to a compound difficultly usable as the aerosol product by using the coating film consisting chiefly of polyvinylidene fluoride as a covering for the inner wall of the aerosol can.

CONSTITUTION: In an aerosol can to be filled with aerosol compositions difficultly usable as an aerosol article, a coating film consisting chiefly of polyvinylidene fluoride is used as a covering for the inner wall of a can such as made of iron, tinplate and aluminum. Also, the valve covered with the same coating film is used. The use of such coating film brings about resistance particularly to a polar medium liquid mixture containing the compound and oxidizing agent capable of giving off acid and/or oxygen. Therefore, the aerosol article can be produced even from the compound which has hitherto been difficultly usable to make this process technically feasible.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (J P) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平2-26661

⑫ Int. Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)1月29日
 B 05 B 9/04 8762-4F
 B 32 B 15/08 1 0 2 B 7310-4F
 7214-3E B 65 D 83/14 A※
 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 エアゾール缶

⑮ 特 願 昭63-174238

⑯ 出 願 昭63(1988)7月12日

⑰ 発 明 者 大 栗 邦 雄 埼玉県春日部市柏壁東4丁目6番12号
 ⑱ 発 明 者 目 加 多 聡 大阪府枚方市三矢町5番18-1007号
 ⑲ 発 明 者 品 田 聡 京都府京都市伏見区淀本町173番地の12
 ⑳ 発 明 者 富 橋 信 行 大阪府高槻市桜ヶ丘北町20-3
 ㉑ 出 願 人 大阪エアゾール工業株 大阪府大阪市西区西本町2丁目5番19号
 式会社
 ㉒ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービ
 ル
 ㉓ 代 理 人 弁護士 朝日奈 宗太 外1名
 最終頁に続く

年月 曜日 番号

1 発明の名称

エアゾール缶

2 特許請求の範囲

- 1 内面がポリビニリデンフルオライドを主成分とする塗膜で被覆された金属容器からなるエアゾール缶。
- 2 内面がポリビニリデンフルオライドを主成分とする塗膜で被覆されたバルブが設けられてなる請求項1記載のエアゾール缶。
- 3 活性媒体に酸および/または酸を発生しうる化合物および酸化剤を溶解させた溶液を含む溶液と噴射剤とからなるエアゾール組成物が請求項1または2記載のエアゾール缶に充填されてなるエアゾール製品。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、従来エアゾール製品にすることが困難であったエアゾール組成物を充填することのできるエアゾール缶に関する。

〔従来の技術および課題〕

エアゾール製品に用いるエアゾール缶は、多種の薬品が充填されるため金属缶に耐薬品性を与えるべくその内面に樹脂被覆が施されている。そうした被覆剤としては密着性、防食性、加工性の点からエポキシ樹脂が用いられているが、エポキシ樹脂被覆では防食性に問題があり、そのため医薬品、医薬部外品、化粧剤などをエアゾール組成物としようとするとき処方上の制約が多く、したがって従来は有効性を下げたエアゾール製品しか製造できなかった。

また、腐蝕性の強い酸や酸を発生しうる化合物と酸化剤を含む活性媒体混合物に耐えうるエアゾール缶はなく、そうした組成物をエアゾール化することは困難であった。

〔課題を解決するための手段〕

かかる課題を解決した本発明は、エアゾール

特開平2-26661(3)

組成物の粘度が1～500cPとなるような量であるのが好ましい。

塗膜の形成法は、所定のエアゾール缶の形状に成形された金属容器の内面に塗膜形成組成物をスプレー法、ロールコーター法、ナイフコーター法、カーテンフローコーター法、ディッピング法などの方法で塗装し、約30～350℃、好ましくは約150～320℃の温度で焼付ける方法があげられる。塗膜の厚さは通常1～50μm、好ましくは5～30μmである。厚すぎると焼付け時の塗膜の剥離、泡立ち、後加工時の塗膜の剥離およびクラック発生の原因となり、薄すぎると防食性が不充分であり、ピンホールが生じる原因となる。

金属容器の材料は通常エアゾール缶に用いられている金属が採用でき、たとえば鉄、ブリキ、アルミニウム、ステンレススチール、チンプレート（表面処理合金鋼板）などが用いられる。

また、エアゾール組成物が接触する他の部品、たとえば前記金属や銅合金、銅合金製のバルブ

についても同様のPVDF塗膜を形成するのが好ましい。

本発明のエアゾール缶は、従来のエアゾール組成物とはもとよりエアゾール組成物に調整しにくかった酸および/または酸を発生しうる化合物と酸化剤を含む極性媒体混合液に対して特に耐性を示す。酸または酸を発生しうる化合物としては、カルボキシル基含有化合物、エステル基含有化合物、スルホン基含有化合物、スルホニル基含有化合物、有機酸塩、酸、酸塩、第4級アンモニウム塩などがあり、具体例としてはたとえば安息香酸、クエン酸、クエン酸カリウム、クエン酸リチウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、サリチル酸、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸メチル、サリチル酸グリコール、酒石酸、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、乳酸、乳酸キニーネ、酒酸シンコニン、酒酸ストリキエーネ、酒酸モルヒネ、酢酸モルヒネ、酒石酸キニーネ、タンニン酸、酒酸モルヒネ、ホウ酸、ラウリル酒酸トリエタノールアミ

ン、塩化ステアрилトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、チオグリコール酸、チオグリコール酸ナトリウムなどがあげられるがこれらのみに限定されるものではない。

酸化剤としては過酸化水素水、過硫酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩や、次亜塩素酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、安定化二酸化塩素、過酸のナトリウム塩、過ホウ酸のナトリウム塩、カリウム塩などがあげられる。

これらを溶解または分散させる極性媒体としては水素結合力の大きい媒体であり、水のほか、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール類、ジグリム、テトラグリム、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ

エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類などの単独あるいは混合物があげられる。また、非極性媒体であるニトロメタン、トルエン、シクロヘキサン、クロシン、イソパラフィンなどの炭化水素類あるいは1,1,1-トリクロロエタン、塩化メチレン、四塩化炭素、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などは、極性媒体と混合して用いることができる。

本発明はこれらの酸および/または酸を発生しうる化合物と少なくとも1種の酸化剤を極性媒体に溶解または分散させた極性媒体混合物を原液とし、これを噴射剤と共に前記PVDF塗膜を内面に有するエアゾール缶に充填したエアゾール製品にも関する。

噴射剤としては分子中に少なくとも1個以上の水素原子を有するものが好ましく、具体例としてはメチルクロライド、ジクロロモノフルオロメタン（フロン21）、モノクロロジフルオロメタン（フロン22）、ジクロロトリフルオロエタン（フロン123）、モノクロロテトラフルオロ

特開

組成物の粘度が1～500cPとなるような濃度であるのが好ましい。

塗膜の形成法は、所定のエアゾール缶の形状に成形された金属容器の内面に塗膜形成組成物をスプレー法、ロールコーター法、ナイフコーター法、カーテンフローコーター法、ディッピング法などの方法で塗布し、約80～250℃、好ましくは約150～320℃の温度で焼付ける方法があげられる。塗膜の厚さは通常1～50μm、好ましくは5～30μmである。厚すぎると焼付け時の塗膜の剥離、泡立ち、後加工時の塗膜の剥離およびクラック発生の原因となり、薄すぎると防食性が不十分であり、ピンホールが生じる原因となる。

金属容器の材料は通常エアゾール缶に用いられている金属が採用でき、たとえば鉄、ブリキ、アルミニウム、ステンレススチール、チンプレート（表面処理合鋼板）などが用いられる。

また、エアゾール組成物が接触する他の部品、たとえば前記金属や銅合金、銅合金製のバルブ

についても同様のPYdF塗膜を形成する。

本発明のエアゾール缶は、前記組成物はもとよりエアゾール剤として用いた酸および/または酸を物と酸化剤を含む極性媒体混合液を示す。酸または酸を発生しては、カルボキシル基含有化合物、スルホン酸基含有化合物、有機酸塩、第4級アンモニウム塩などが含まれてはたとえば安息香酸、クエン酸、クエン酸リチウム、酢酸ナトリウム、サリチル酸、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、酒石酸、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、乳酸、酢酸キニーネ、酒石酸ストリキニーネ、酒石酸モルチネ、酒石酸キニーネ、タンニン酸、ホウ酸、ラウリル硫酸トリ

ン、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、チオグリコール酸、チオグリコール酸ナトリウムなどがあげられるがこれらのみに限定されるものではない。

酸化剤としては過酸化水素水、過塩素酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩や、次亜塩素酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、安定化二酸化塩素、臭素酸のナトリウム塩、ナトリウム塩、過ホウ酸のナトリウム塩、カリウム塩などがあげられる。

これらを溶解または分散させる極性媒体としては水素結合力の大きい媒体であり、水のほか、

エチレングリコールモノメチルエーテル類などの単独あるいは混合液である。また、非極性媒体であるトルエン、シクロヘキサン、テトラヒンなどの炭化水素類あるいはクロロエタン、塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化合物は、極性媒体と混合して用いられる。

本発明はこれらの酸および/または酸を発生する化合物と少なくとも1種の極性媒体に溶解または分散させた溶液とし、これを噴射剤と共に内面に付着するエアゾール缶に

特開

エタン（フロン124）、ジクロロジフルオロエタン（フロン182）、モノクロロジフルオロエタン（フロン142b）、ジフルオロエタン（フロン162）、ジメチルエーテル、プロパン、ブタン、イソブタンなどがあげられる。また、分子中に水素をもたない化合物であるトリクロロモノフルオロメタン（フロン11）、ジクロロジフルオロメタン（フロン12）、トリクロロトリフルオロエタン（フロン118）、ジクロロテトラフルオロエタン（フロン114）なども上記噴射剤と混合して用いることができる。

原液の各成分の処方、原液と噴射剤との配合割合などは用途に応じて適宜選定すればよい。

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

外径50mm、高さ130mmのアルミニウム製のエアゾール缶の内面に第1表に示す表面コート処理を施し、つぎに示す処方の消炎鎮痛剤を充填

し、第1表に示す内面コート4ルミニウム製のバルブを装着し品を作製した。

（消炎鎮痛剤処方）

サリチル酸メチル
サリチル酸グリコール
メントール
エタノール
精製水
ジメチルエーテル
ブタン

これらの各エアゾール製品1および室温で12カ月間放置してバルブ内表面の状態の変化を3結果を第1表に示す。

なお、評価はつぎの基準で+

◎：全く異常なし

○：コーティング層に若干あり

△：コーティング層にブリストー発生

×：コーティング層が剥離し、基材に腐食発生

【以下余白】

第 1 表

実験 番号	コーティング層の種類	
	缶内面	バルブ内
1	PVdF	PVdF
2	PVdF	陽極酸化
3	PVdF	エポキシ樹脂
4	PVdF	マイコフレック
5	エポキシフェノール樹脂	PVdF
6	エポキシフェノール樹脂	陽極酸化
7	エポキシフェノール樹脂	エポキシ樹脂
8	エポキシフェノール樹脂	マイコフレック
9	エポキシユリア樹脂	PVdF

特開

実施例 2 ～ 8

第 2 表に示す各エアゾール製剤を第 3 表に示す構造のエアゾール缶にバルブを装着した容器に充填し、実施例 1 と同様にして缶内面およびバルブ内面の状態を調べた。

結果を第 3 表に示す。

〔以下余白〕

第 2 表

エアゾール製剤の組成	その他
気性液体 (質量%)	推進剤 (質量%)
1,3-ブタジエン リコール(4.5) エタノール(5.0) 精製水(12.25)	ジメチルエーテル (10.0)
エタノール(9.1) プロピレングリ コール(4.0) 精製水(69.50)	ジメチルエーテル (1.0) プロパン(1.5) ブタン(5.4)
プロピレングリ コール(4.5) 精製水(76.50)	ジクロロジフルオ ロメタン(7.0) ジクロロエタ ン(3.0)
エタノール(0.2) 精製水(11.8)	ジクロロジフル オロエタン (10)
精製水(0.05) エタノール(4.9) イソプロピルア ルコール(4.9)	ジクロロジフルオ ロメタン(15) ブタン(5)
エタノール(4.0)	モノクロロジフル オロメタン (25.5) ジクロロモノフル オロメタン (19.0)
	ジクロロジフル オロエタン (10.4) ブタン(2.3) 精製水(0.3)
	ジクロロジフル オロエタン (10.05) ブタン(0.05) 精製水(0.05)

特

第 3 表

実施例	図柄例	材 質			
		材 質		材 質	
2-1	2	アルミニウム	PVdF	アルミニウム	PVdF
2-2		アルミニウム	エポキシフェノール樹脂	アルミニウム	エポキシ樹脂
2-3		アルミニウム	マイコフレックス	アルミニウム	マイコフレックス
3-1	3	アルミニウム	PVdF	アルミニウム	PVdF
3-2		アルミニウム	エポキシフェノール樹脂	アルミニウム	エポキシ樹脂
4-1	4	ブ リ キ	PVdF	ブ リ キ	PVdF
4-2		ブ リ キ	PVdF	ブ リ キ	ステンレススチール 204
4-3		ブ リ キ	エポキシフェノール樹脂	ブ リ キ	エポキシ樹脂
5-1	5	アルミニウム	PVdF	アルミニウム	PVdF
5-2		アルミニウム	エポキシフェノール樹脂	アルミニウム	エポキシ樹脂
5-3		アルミニウム	マイコフレックス	アルミニウム	マイコフレックス
6-1	6	ブ リ キ	PVdF	ブ リ キ	PVdF
6-2		ブ リ キ	エポキシフェノール樹脂	ブ リ キ	エポキシフェノール樹脂
7-1	7	アルミニウム	PVdF	アルミニウム	PVdF
7-2		アルミニウム	エポキシフェノール樹脂	アルミニウム	エポキシフェノール樹脂
8-1	8	アルミニウム	PVdF	アルミニウム	PVdF
8-2		アルミニウム	エポキシフェノール樹脂	アルミニウム	エポキシフェノール樹脂
8-3		アルミニウム	マイコフレックス	アルミニウム	マイコフレックス

〔発明の効果〕

本発明によれば、従来エアゾール製品にしにくかった化合物に対しても搭載にすぐれた耐用性を示すエアゾール缶を提供することができ、従来にない幅広い有効性をもつエアゾール製品を提供することができる。

特開平

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
B 65 D 83/38		
C 23 C 30/00	Z	6813-4K
⑦発 明 者 寺 田	勉	大阪府高槻市塚原 1 丁目 7 -15-203
⑦発 明 者 千 田	彰	大阪府摂津市一津屋 2 -21-21

平成 2.

第2部門(1)

正 誤 表

(平成2年5

特 許 公 開 番 号	分 類	識別記号	箇 所	誤
平 2-25681	B05B 9/04 B32B 15/08	1 0 2	出願人名称 大阪エアゾール工業 (目次とも) 株式会社	大 株